Einige Derivate des **Pseudocumylphenyl-** und des **Phenylparatolylchlorphosphins** und Untersuchungen über das **asymmetrische Phosphoratom.**

von

Heinrich Hess.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1899.

Einige Derivate des **Pseudocumylphenyl-** und des **Phenylparatolylchlorphosphins** und Untersuchungen über das **asymmetrische Phosphoratom.**

Inaugural-Dissertation
der Hohen philosophischen Fakultät
der Universität Rostock
zur
Erlangung der Doktorwürde
vorgelegt
von

Heinrich Hess
aus
Rüdesheim a. Rh.

ACAD.
LUGD.BAT
BIBL.

Rostock.
Carl Hinstorffs Buchdruckerei.
1899.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Seinem lieben Vater,

sowie dem Andenken

seiner

verstorbenen teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552725_0106

Einleitung.

Von den aromatischen Phosphorverbindungen sind bis jetzt die sekundären Phosphine am wenigsten bekannt.

Sie werden aus den primären Chlorphosphinen durch Substitution eines Chloratoms durch Radikale aus der aliphatischen oder aromatischen Reihe erhalten.

Das erste sekundäre Phosphin, das

Diphenylchlorphosphin

$(C_6H_5)_2PCl$

stellten A. Michaelis und Link[1] dar durch Erhitzen von Phosphenylchlorid mit Quecksilberdiphenyl.

Die Reaktion wurde so ausgeführt, dass man das Phosphenylchlorid auf Siedetemperatur brachte und dann die berechnete Menge Quecksilberdiphenyl in kleinen Portionen eintrug. Nach einstündigem Kochen wurde der erkaltete, krystallinisch erstarrte Kolbeninhalt mit wasserfreiem Benzol ausgezogen. Der Rückstand bestand aus Quecksilberphenylchlorid; die Umsetzung war also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_5PCl_2 + Hg(C_6H_5)_2 = (C_6H_5)_2PCl + Hg\begin{matrix}C_6H_5\\Cl.\end{matrix}$$

Von dem Filtrat wurde das Benzol abdestilliert und aus der rückständigen Flüssigkeit durch Destillation

[1]) Ann. 207,208.

im Kohlensäurestrom das Diphenylchlorphosphin als eine farblose, ölige, bei 320° C. siedende Flüssigkeit gewonnen.

Das Diphenylchlorphosphin[1] wurde auch erhalten durch langes und hohes Erhitzen von Phosphenylchlorid, 96 bis 120 Stunden auf 300° C., im zugeschmolzenen Rohr.

$$2\,.\,C_6H_5PCl_2 = (C_6H_5)_2PCl + PCl_3.$$

Die Reaktion liefert geringe Ausbeute, doch kann man nach dieser Methode leicht grössere Mengen des sekundären Phosphins darstellen, da durch einfache Destillation das Phosphenylchlorid stets wiedergewonnen wird.

Das Ditolylchlorphosphin

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_5 \end{matrix}\!\!>\!P—Cl$$

wurde von Söchtig durch einstündiges Erhitzen von Tolylchlorphosphin und Quecksilberditolyl auf 270° C. dargestellt, ferner von demselben Chemiker nach der eben genannten Methode unter Anwendung von Quecksilberdiphenyl ein gemischtes sekundäres Phosphin, das

Tolylphenylchlorphosphin

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P—Cl$$

Beide sind farblose, stark riechende Flüssigkeiten, das erste siedet bei 345°—350° C., letzteres bei 340° C.

Die sekundären Phosphine oxydieren sich leicht — schon beim längeren Stehen in verschlossener

[1]) Michaelis und Dörken, Ber. d. D. chem. Ges. 1888. 1505.

Flasche — zu den Oxychloriden und vereinigen sich ebenfalls leicht mit 2 Atomen Chlor zu den Trichlorphosphinen.[1]

Schweflige Säure wirkt auf letztere unter Bildung der Oxychlorphosphine[2]

$$(C_6H_5)_2PCl_3 + SO_2 = (C_6H_5)_2POCl + SOCl_2$$

Durch Zersetzen der Trichlorphosphine sowie der Oxychlorphosphine mit Wasser entstehen die Phosphinsäuren.[3]

Von diesen, welche ausser wie eben angegeben, auch aus den entsprechenden sekundären Phosphinen durch Oxydation mit Salpetersäure und nach anderen unten näher beschriebenen Methoden erhalten werden, ist eine ganze Reihe bekannt:

Die Diphenylphosphinsäure[4]

$$(C_6H_5)_2PO.OH$$

wurde nach der schon angegebenen Methode durch Zersetzen des Diphenyltrichlorphosphins oder des Diphenyloxychlorphosphins mit Wasser erhalten:

$$(C_6H_5)_2PCl_3 + 2H_2O = (C_6H_5)_2PO.OH + 3HCl \text{ und}$$

$$(C_6H_5)_2POCl + H_2O = (C_6H_5)_2PO.OH + HCl.$$

Die Säure schmilzt bei 190° C., ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Benzol und krystallisiert in Nadeln.

---

[1]) A. Michaelis und Graef: Ber. d. D. chem. Ges. 8,1304.
[2]) A. Michaelis. Ber. d. D. chem. Ges. 10,627.
[3]) A. Michaelis. Ber. d. D. chem. Ges. 10,627; 11,885; 15,802. Ann. 181,294.
[4]) A. Michaelis. Ber. d. D. chem. Ges. 10,627; 11,887; 15,801.

Auf entsprechende Weise wurde die

Ditolylphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix} PO.OH$$

mit dem Schmelzpunkt 90° C. und die

Tolylphenylphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} PO.OH$$

mit dem Schmelzpunkt 116° C. von Söchtig dargestellt.

Die Säuren lösen sich leicht in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in heissem, nicht in kaltem Wasser.

Rothe[1] erhielt bei der Aufarbeitung der Nebenprodukte, welche sich bei der Darstellung des Pseudocumylchlorphosphins gebildet hatten, die Dipseudocumylphosphinsäure

$$(C_9H_{11})_2 PO.OH.$$

Sie bildet schöne, stark lichtbrechende Kryställchen welche bei 202°—203° C. schmelzen. In Wasser ist sie unlöslich, schwer löslich in Äther und Chloroform, leicht löslich in heissem Alkohol und Benzol. Sie bildet mit einigen Schwermetallen interessante Salze, welche in Äther mit der entsprechenden Farbe der Salze löslich sind.

Bei hoher Temperatur zersetzt sich die Dipseudocumylphosphinsäure in Pseudocumol und Phosphinopseudocumol.

Die Diäthyldibenzolphosphinsäure[2]

$$(C_8H_9)_2 PO.OH.$$

---

[1]) Michaelis und Rothe. Ann. 294, 25—32.

[2]) Michaelis und Lewschinski. Ann. 293,321.

lässt sich aus der braunen öligen, sämmtliches Aluminiumchlorid enthaltenden Masse isolieren, die bei der Darstellung des Äthylbenzolchlorphosphins zurückbleibt. Die Masse wurde mit Wasser zersetzt und mit Ammoniakflüssigkeit extrahiert; da beim Eindampfen des Filtrats kein fester Körper zu erhalten war, wurde die Säure mit Hülfe von Kupfersulfat als in Äther lösliches diäthyldibenzolphosphinsaures Kupfer gewonnen.

Durch Zersetzen des Kupfersalzes wurde die Säure als schwach gelb gefärbtes Öl erhalten.

Phenylmethylphosphinsäure[1]

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} PO.OH$$

Diese und die folgende Verbindung werden in ganz anderer Weise aus den von Michaelis und Schlüter dargestellten aromatischen Piperidin-N-Phosphinen erhalten.

Durch Einwirkung von Piperidin auf Phenyl chlorphosphin entsteht das Phenylpiperidin-N-phosphin, das sich leicht mit Jodmethyl zu der Phosphonium-Verbindung $C_6H_5PCH_3(NC_5H_{10})_2J$ vereinigt. Ersetzt man in dieser das Jodatom durch OH und erhitzt die konzentrierte wässerige Lösung des erhaltenen Hydroxydes auf 150° C., so spaltet sich Piperidin ab, und es wird die Phenylmethylphosphinsäure gebildet.

$$C_6H_5P(NC_5H_{10})_2CH_3OH + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} PO.OH + 2C_5H_{10}NH.$$

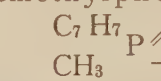
[1]) A. Michaelis. Ann. 293,220 und Ber. 1898,1044.

Zur Reinigung der Verbindung wird dieselbe in das in glänzenden Blättchen krystallisierende Silbersalz übergeführt und aus diesem durch Salzsäure abgeschieden.

Die Säure krystallisiert in weissen Nadeln, schmilzt bei 133° C., löst sich leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser, in Äther und Benzol ist sie unlöslich.

Ganz analog lässt sich die

Tolylmethylphosphinsäure[1]



aus Tolyldipiperidinmethylphosphoniumhydroxyd erhalten. Sie bildet weisse Nadeln, die bei 120° C. schmelzen. Die Reinigung geschieht durch das Silbersalz wie bei der vorhergehenden Säure.

Beim Nitrieren der rein aromatischen sekundären Phosphinsäuren bilden sich Verbindungen, welche auf je einen aromatischen Rest eine Nitrogruppe enthalten. Bei der Pseudocumylphenylphosphinsäure dagegen beobachtete ich, dass im Ganzen drei Nitrogruppen eingetreten waren, so dass also ein aromatischer Rest zwei Nitrogruppen enthalten muss.

Mit Schwermetallen bilden die Phosphinsäuren zum Teil interessante, in feuchtem Äther lösliche Salze[2]

Gemischte tertiäre Phosphine werden nach Michaelis[3] durch Einwirkung von Zinkalkyl auf sekundäre Phosphine dargestellt, z. B. das

[1]) A. Michaelis, Ber. 1898. 1046.
[2]) Ann. 294.
[3]) Ann. 181,345; 207; 208.

Diphenylmethylphosphin

$$2\,(C_6H_5)_2PCl + Zn(CH_3)_2 = 2\,(C_6H_5)_2PCH_3 + ZnCl_2.$$

Die tertiären Phosphine besitzen ein starkes Lichtbrechungsvermögen und sind meist Öle von unangenehmem Geruch.

Mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid entstehen krystallisierende Doppelsalze.

Mit Jodalkylen geben sie substituierte Jodphosphoniumverbindungen; waren die Radikale am tertiären Phosphin verschieden und der am Jod vorhandene Alkylrest noch nicht im tertiären Phosphin vertreten, so werden durch die Jodalkyladdition Verbindungen mit asymmetrischem Phosphoratom erhalten.

Da sowohl bei Verbindungen, welche ein asymmetrisches Kohlenstoff- wie beiden jenigen, welche ein asymmetrisches Stickstoff-Atom enthalten, durch Pilzkulturen optisch aktive Modifikationen entstehen, so schien es nicht ausgeschlossen, auch solche mit asymmetrischem Phosphoratom zu gewinnen.

Daher habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor A. Michaelis Versuche angestellt, diese asymmetrischen, optisch inaktiven Körper mittelst Pilzkulturen in ihre aktiven Componenten zu spalten.

Bevor ich zum experimentellen Teil übergehe, sei mir gestattet, in Kürze einiges über die optisch aktiven Körper mitzuteilen.

Biot und Seebeck entdeckten 1815 die optische Aktivität gewisser organischer Substanzen wie Terpentinöl, Zucker, Weinsäure.

Pasteur fand 1848 bei der Traubensäure, dass diese in zwei optisch aktiven Modifikationen und zwar einer rechtsdrehenden und einer linksdrehenden sowie in einer inaktiven Modifikation auftreten kann.

Da man auf synthetischem Wege stets optisch inaktive Körper erhält, so war man früher der Meinung, dass die mit Drehungsvermögen begabten Substanzen nur innerhalb des pflanzlichen oder tierischen Organismus entstehen könnten.

Diese Ansicht erwies sich als unrichtig, da es Pasteur[1] 1860 gelang, aus einer Lösung von vollkommen synthetisch gewonnenem traubensauren Ammonium durch die Einwirkung von Penicillium glaucum die linksdrehende Modifikation der Weinsäure zu erhalten.

Dieselbe Erscheinung beobachtete man später bei einer ganzen Reihe von Körpern, indem dieselben bei der Behandlung mit Pilzen entweder den rechts- oder den linksdrehenden Bestandteil lieferten.

Als besonders wirksam erwiesen sich hierbei einige Schimmelpilze, wie Penicillium glaucum, Asperpillus niger und andere, welche die Eigenschaft haben, in einer Lösung von inaktiven Körpern auf Kosten des einen aktiven Componenten zu wachsen und dadurch den andern in Erscheinung treten zu lassen.

Es giebt jedoch auch viele inaktive Substanzen welche die Entwicklung der Pilze nicht oder un-

---

[1]) Compt. rend. 51,298.

vollständig zulassen und in ihrem inaktiven Zustande verharren.

Einen bedeutenden Fortschritt bewirkten im Jahre 1874 Vant Hoff[1] und Le Bel[2] durch die Entdeckung, dass die Constitution der organischen Verbindungen von wesentlichem Einfluss auf deren optisches Verhalten sei. Sie fanden nämlich, dass die optische Aktivität bedingt ist durch das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms, d. h. eines Kohlenstoffatoms, dessen vier Valenzen durch 4 verschiedene Radikale abgesättigt sind.

Die optisch aktiven Substanzen besitzen also stets ein oder mehrere asymmetrische Atome: wo solche fehlen, ist ein Drehungsvermögen ausgeschlossen.[3] Anderseits sind auch zahlreiche Fälle bekannt, dass Körper mit asymmetrischem Kohlenstoffatom keine Aktivität besitzen, so dass mit dem Vorhandensein von asymmetrischen Atomen nicht unbedingt die optische Aktivität der betreffenden Körper verbunden ist. Diese bestehen dann jedoch immer aus einer gleichen Anzahl rechts- und linksdrehende Molekule oder es ist in ähnlicher Weise die Drehung im Molekul durch mehrere entgegengesetzt wirkende asymmetrische C-Atome aufgehoben.

Die Eigenschaft, optisch aktive Körper zu liefern, kommt nicht allein dem Kohlenstoffatom zu, vielmehr

---

[1]) Bull, soc. chim. 23,298.

[2]) Bull, soc. chim. 22,347.

[3]) Lendolt, Optisches Drehungsvermögen.

zeigte Le Bel[1], der aus Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid mit Hülfe von Pilzkulturen ein bis zu 8^0 die Polarisationsebene nach links drehendes Chlorid erhalten konnte, dass auch das fünfwertige asymmetrische Stickstoffatom die optische Aktivität der Körper bedingen kann.

Le Bel erhielt aus dem linksdrehenden Chlorid ein aktives Chlorplatinat und Chlormerkurat.

Verbindungen des dreiwertigen Stickstoffs mit unter einander verschiedenen Radikalen scheinen stets inaktiv zu sein und lassen sich nicht durch Pilzkulturen spalten.

[1]) Compt. rend. 112,724.
„Sur la d'yssymmétrie et la création du pouvoir rotatoire dans les dérivés alcooliques du chlorure d'ammonium."

Experimenteller Teil. I.

Derivate des Pseudocumylchlorphosphins.

Pseudocumylchlorphosphin.

$C_9H_{11}PCl_2$.

Die Darstellung des Pseudocumylchlorphosphins fand nach der von A. Michaelis angegebenen dritten allgemeinen Darstellungsmethode statt. Es wurden

150 g Pseudocumol,
200 g Phosphortrichlorid und
30 g Aluminiumchlorid

in einem geräumigen Kolben zusammengebracht.

Schon in der Kälte tritt schwache Salzsäureentwicklung ein, beim Erhitzen entweicht dieselbe in grossen Mengen. Zur Ausführung der Reaktion ist ein Kochen von 36 Stunden erforderlich. Die Salzsäureentwicklung hat dann ganz aufgehört; nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt mit wasserfreiem, bei 40^0—50^0 C. siedendem Petroläther ausgeschüttelt, welcher das gebildete Chlorphosphin löst, während das Aluminiumchlorid zurückbleibt, welches sich als zähe braune Masse an den Wandungen des Kolbens absetzt und ein direktes Abgiessen der ätherischen Lösung gestattet.

Die Lösung lässt man, zur Entfernung von gelöstem Chloraluminium, in einem nur lose bedeckten Kolben längere Zeit stehen, bis eine Probe

auf Zusatz von frischem Petroläther keine Trübung mehr zeigt.

Die klare Flüssigkeit wurde zuerst auf dem Wasserbade destilliert, wobei zugleich mit dem Petroläther der grösste Teil des überschüssigen Phosphorchlorürs überging; dann wurde mit freier Flamme auf 180° C. weiter erhitzt.

Es ging eine nicht unbeträchtliche Menge, ungefähr 38%, unverändertes, bei 169° C. siedendes Pseudocumol über. Die zurückbleibende dicke Flüssigkeit wurde noch einmal mit Petroläther ausgeschüttelt und ebenso behandelt wie oben, wobei sich zeigte, dass immer noch kleine Mengen von Chloraluminium vorhanden waren.

Die Destillation über 180° C. wurde im Kohlensäurestrom vorgenommen, das Thermometer stieg rasch auf 260° C., von da an begann das Chlorphosphin zu destillieren, welches sich schon durch seinen intensiven Geruch bemerkbar machte.

Das Chlorphosphin wurde bis 285° C. aufgefangen, sodann gingen höher siedende Bestandteile über, welche aufgefangen wurden und über deren Untersuchung weiter unten berichtet werden wird.

Das Phosphin bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 279° C.

Die Ausbeute an reinem Phosphin ist gering, sie beträgt 18—24% des angewandten Pseudocumols.

Eine Analyse ergab, dass das von mir erhaltene Produkt rein war.

0,2502 g Substanz lieferten nach Carius 0,3262 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
$Cl = 32{,}13\,\%$	$32{,}25\,\%$.

Bei der Darstellung des Pseudocumylchlorphosphins wurde, wie eben angegeben, ein bei 290^0 bis 325^0 C. siedendes gelbes, schwer flüssiges Produkt erhalten.

Bei nochmaliger Fraktion im Kohlensäurestrom ging der grösste Teil bei 305^0 C. über als eine schwach gelb gefärbte dickflüssige Substanz.

Eine Chlorbestimmung ergab:

0,1601 g Substanz lieferten 0,1571 g AgCl.

Gefunden Chlor = 24,23 %.

Berechnet Chlor für $C_9H_{11}PCl_2 = 32{,}13\,\%$ oder $(C_9H_{11})_2PCl = 11{,}33\,\%$.

Der gefundene Chlorgehalt steht ungefähr in der Mitte von beiden berechneten Zahlen und lässt auf das Vorhandensein eines Gemisches von Pseudocumyl- und Dipseudocumylchlorphosphin schliessen; durch die folgenden Untersuchungen wurde die Annahme bestätigt.

Beim Einleiten von trockenem Chlor bildete sich unter lebhafter Wärmeentwicklung eine gelb gefärbte Krystallmasse; dieselbe gab mit Wasser unter Salzsäurentwicklung einen weissen Körper, welcher aus Alkohol umkrystallisiert in kleinen weissen Nadeln erhalten wurde. Es zeigte sich, dass der Schmelzpunkt kein einheitlicher war, sondern dass ein Teil bei 200^0, der andere bei 215^0 C. zu schmelzen begann.

Die Trennung der vorhandenen Säuren konnte leicht ausgeführt werden, da die eine derselben

in Benzol vollkommen unlöslich, die andere darin löslich ist.

Die Krystalle wurden zur Trennung der Säuren mit wasserfreiem Benzol längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und die Lösung heiss filtriert.

Aus dem Filtrat schieden sich kleine in Wasser unlösliche Kryställchen aus, mit dem Schmelzpunkt 203° C. die Dipseudocumylphosphinsäure

$$(C_9H_{11})_2\,PO.OH$$

darstellend, welche durch ihre interessanten, im feuchten Äther löslichen Metallsalze charakterisiert wurde.

Der in Benzol unlösliche Teil zeigte einen Schmelzpunkt von 212° C. und enthielt die in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche, von Michaelis und Rothe[1] beschriebene

Pseudocumylphosphinsäure

$$C_9H_{11}P.O(OH)_2.$$

Pseudocumylphenylchlorphosphin.

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\diagup P - Cl.$$

Am zweckmässigsten wurde das Pseudocumylphenylchlorphosphin durch Erhitzen von Pseudocumylchlorphosphin und Quecksilberdiphenyl am Rückflusskühler dargestellt. Versuche, dasselbe durch Erhitzen der oben genannten Substanzen im zugeschmolzenen Rohr zu erhalten, lieferten wenig befriedigende Resultate. Zur Ausführung der Reaktion verfährt man in folgender Weise:

---

[1]) Ann. 294.

40 g Quecksilberdiphenyl werden mit 30 g Pseudocumylchlorphosphin in einen trockenen Rundkolben gebracht und 2½ Stunden am Rückflusskühler im Paraffinbade auf 275° C. erhitzt.

Das Quecksilberdiphenyl löst sich bei 150° C. völlig auf und nach dem Erkalten konnten 2 Schichten wahrgenommen werden. Im Kühlrohr hatte sich eine hellgraue Verbindung abgesetzt, welche in Benzol löslich war und den Schmelzpunkt des Phenylquecksilberchlorids 250° C. zeigte.

Der Kolbeninhalt wurde sofort nach dem Erkalten mit wasserfreiem Benzol unter Erwärmen ausgezogen und die Lösung filtriert.

Das Filtrat befreit man durch Destillation auf dem Wasserbade vom Benzol, lässt erkalten, versetzt den bleibenden Rückstand mit wasserfreiem Petroläther, um noch gelöstes Quecksilberphenylchlorid zu entfernen, welches in Petroläther fast unlöslich ist, destilliert den Petroläther ab und unterwirft den Rückstand der fraktionierten Destillation. Bei Atmosphärendruck im Kohlensäurestrom wurde der Siedepunkt zu 356° C gefunden; im Vakuum bei 10 mm. Druck ging die Hauptmenge bei 208° C. über.

Der Vorgang entspricht folgender Gleichung:

$$C_9H_{11}PCl_2 + (C_6H_5)_2Hg = \begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}P{-}Cl + \begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!Hg.$$

Das Pseudocumylphenylchlorphosphin ist eine farblose, ölige, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei längerem Stehen eine hellgelbe Farbe annimmt.

0,3000 g Substanz gaben mit salpetersaurem Silber nach der Methode von Carius 0,1632 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,36 %	13,42 %.

0,1306 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd

0,3269 g CO_2

0,0745 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,51 %	68,26 %
H = 6,09 %	6,34 %.

Die Ausbeute betrug ungefähr 25—30%, bezogen auf Pseudocumylchlorphosphin.

Chlor und Brom werden unter starkem Erwärmen sehr leicht addiert, indem gelbe bezw. rotbraune Krystalle entstehen, welche mit Wasser Pseudocumylphenylphosphinsäure liefern.

Pseudocumylphenyltrichlorphosphin.

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix} P \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Beim Einleiten von trockenem Chlor in das Pseudocumylphenylchlorphosphin entsteht durch direkte Addition von 2 Atomen Chlor unter starker Wärmeentwicklung das Trichlorid

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix} P{-}Cl + Cl_2 + \begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix} P \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Die Operation geschah in der Weise, dass das Phenyl-Pseudocumylchlorphosphin in ein Kölbchen

gebracht wurde, durch welches man, unter starker Abkühlung, einen langsamen Strom von getrocknetem Chlorgas leitete. Es ist notwendig, die erstarrende Masse häufig durchzuarbeiten, damit alle Teile des Phosphins mit Chlor in innige Verbindung treten. Ist keine Erwärmung mehr bemerkbar, so ist der Prozess beendet, und man kann das überschüssige Chlor durch einen Strom getrockneter Kohlensäure entfernen.

Das Pseudocumylphenyltrichlorphosphin bildet kleine gelbe Krystalle, welche aus der Luft begierig Wasser anziehen, um in das Pseudocumylphenyloxychlorphosphin überzugehen; bei weiterem Zusatz von Wasser entsteht die Pseudocumylphenylphosphinsäure.

Die Reaktionen werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}PCl_3 + H_2O = 2HCl + \begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + H_2O = HCl + \begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ OH. \end{matrix}$$

Pseudocumylphenyloxychlorphosphin.

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ Cl. \end{matrix}$$

Zur Gewinnung dieser Verbindung leitet man trockene schweflige Säure in das Trichlorphosphin.

Das Chlorid zerfliesst unter Erwärmung zu einer schwach dunkelgefärbten Flüssigkeit, welche das gesuchte Oxychlorid und Thionylchlorid enthält.

Die Reaktion war schnell beendet und verlief nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \\ Cl \end{matrix} + SO_2 = \begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + SOCl_2$$

Beim Fraktionieren im Vakuum ging zuerst Thionylchlorid über, das Thermeter stieg nun rasch; bei wenig über 200° C. und 10 mm. Druck ging das Oxychlorid über.

Bei wiederholter Destillation erhielt man die grösste Menge des Oxychlorids bei 210—215° C. und 10 mm. Druck als eine hellgelbe Flüssigkeit, welche an der Luft raucht und begierig Wasser aufnimmt.

0,2581 g Substanz gaben 0,1362 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 12,75 %	13,06 %.

Pseudocumylphenylphosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$$

Die Pseudocumylphenylphosphinsäure entsteht entweder aus dem Trichlorid oder aus dem Oxychlorid, indem man diese Verbindungen vorsichtig in Wasser einträgt:

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!PCl_3 + 2H_2O = 3HCl + \begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} O \\ OH \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + H_2O = HCl + \begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} O \\ OH. \end{matrix}$$

Unter lebhafter Wärmeentwicklung erhält man bei beiden Reaktionen eine weisse feste Masse, welche aus Alkohol in kleinen weissen Nadeln krystallisiert.

Die Pseudocumylphenylphosphinsäure ist leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol und Äther, wenig löslich in heissem, unlöslich in kaltem Wasser.

Die Säure schmilzt bei 181° C.

0,1476 g Substanz gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Blei und Kupferoxyd

0,3738 g CO_2

0,0918 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,23 %	69,07 %
H = 6,55 %	6,91 %.

0,2525 g Substanz gaben beim Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrom

0,1098 g Magnesiumpyrophosphat.

Berechnet:	Gefunden:
P = 11,92 %	12,13 %.

Pseudocumylphenylphosphinsaures Silber.

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix} P \begin{matrix} /\!\!/ O \\ -O\,Ag \end{matrix}$$

Setzt man zur neutralen Lösung des Ammoniumsalzes Silbernitrat, so fällt sofort ein weisser Niederschlag aus, der am Licht sich leicht dunkel färbte.

0,1588 g Substanz gaben 0,0614 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 29,43 %	29,09 %.

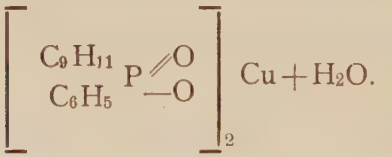
Pseudocumylphenylphosphinsaures Phenylhydrazin.

Versetzt man die in Alkohol gelöste Pseudocumylphenylphosphinsäure mit der berechneten Menge frisch destillierten Phenylhydrazin, so scheiden sich beim Verdunsten im Exsikkator kleine weisse Nadeln aus, welche aus Alkohol umkrystallisiert werden. Die Verbindung ist in Äther wenig löslich, schmilzt bei 140,5° C. und zersetzt sich beim Stehen an der Luft.

0,1531 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 10,5 ccm. N bei 22° C und 764 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N — 7,62%	7,82%.

Pseudocumylphenylphosphinsaures Kupfer.



Kupfersulfat bewirkt in der neutralen konzentrierten Lösung des Natriumsalzes einen hellblauen, krystallinischen Niederschlag; derselbe wurde mit Wasser ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet. In Alkohol ist er löslich, in Wasser so gut wie unlöslich.

0,2402 g Substanz ergaben, bei 100° C. getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,0074 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 3{,}01\,\%$	$3{,}08\,\%$.

0,2616 g Substanz gaben 0,0362 g CuO.

Berechnet:	Gefunden:
$Cu = 10{,}52\,\%$	$11{,}01\,\%$.

In feuchtem Äther ist das Salz leicht löslich, wobei der Äther die blaue Farbe des Salzes annimmt. Beim Verdunsten des Äthers scheidet sich das Kupfersalz in schön blauen Kryställchen aus.

Pseudocumylphenylphosphinsaures Kobalt,

$$\left[\begin{array}{l} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{array} P\begin{array}{l} \diagup O \\ -O \end{array}\right]_2 Co + H_2O.$$

Zu einer wässrigen neutralen Lösung des pseudocumylphenylphosphinsauren Natriums setzt man Kobaltnitrat-Lösung; es scheidet sich sofort ein schöner ultramarinblauer Niederschlag aus. Derselbe wird mit Wasser gut gewaschen, dann auf Thonplatten getrocknet.

In Alkohol ist das Salz leicht, in Wasser sowie feuchtem Äther wenig löslich.

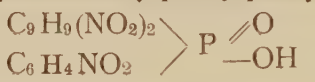
0,3729 g Substanz ergaben, bei 105°C. getrocknet, einen Gewichtsverlust von 0,0120 g H_2O, wobei das Kobaltsalz eine tief blaue Farbe annahm.

0,3286 g Substanz gaben 0,0422 g CoO.

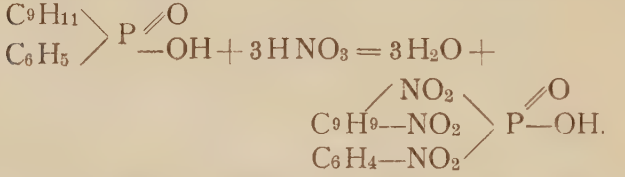
Berechnet:	Gefunden:
$Co = 9{,}92\,\%$	$10{,}09\,\%$.
$H_2O = 3{,}03\,\%$	$3{,}22\,\%$.

Das entsprechende Nickelsalz wurde als hellgrüner Niederschlag erhalten beim Fällen einer Lösung des Na salzes mit neutralem Nickelsufat: es lösste sich nur wenig in feuchtem Äther.

Trinitropseudocumylphenylphosphinsäure.



Pseudocumylphenylphosphinsäure und rauchende Salpetersäure wirken unter starker Wärmeentwicklung nach folgender Gleichung auf einander ein:



Die Reaktion wurde in der Weise ausgeführt, dass die Phosphinsäure in kleinen Portionen zur abgekühlten rauchenden Salpetersäure gegeben wurde, in der sie sich sofort auflöste. Die Lösung wurde in Wasser eingegossen, wobei sich die Trinitrosäure als gelbes Pulver abschied, welches aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Die Trinitropseudocumylphenylphosphinsäure ist in Benzol, Alkohol und Äther löslich, in Wasser unlöslich, schmilzt bei 197°—198° C.

I. 0,1986 g Substanz gaben beim Verbrennen 19,2 ccm. N bei 21° C. und 758 mm. Druck.

II. 0,2092 g Substanz gaben beim Verbrennen 19,6 ccm. N bei 19° C und 757 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden: I.	II.
N = 10,62 %	10,98 %	10,73 %.

Die Verteilung der Nitrogruppen auf die aromatische Radikale konnte experimentell nicht sicher festgestellt werden, da jedoch methylierte aromatische Kohlenwasserstoffe leichter nitriert werden als Benzol, so kann angenommen werden, dass bei der Trinitropseudocumylphosphinsäure zwei Nitrogruppen in den Pseudocumylrest eingetreten sind.

Trinitropseudocumylphenylphosphinsaures Silber.

$$\begin{matrix} C_9H_9(NO_2)_2 \\ C_6H_4\,NO_2 \end{matrix} \; P \begin{matrix} /\!\!/ O \\ -OAg. \end{matrix}$$

Um dieses Salz darzustellen, wurde die Säure in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt; es fiel ein weisser Niederschlag aus. Dieser wurde mit Wasser gut ausgewaschen und auf Thonplatten getrocknet.

0,1621 g Substanz gaben 0,0451 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Ag = 21,55 %	20,92 %.

Pseudocumylphenyläthylphosphin.

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix} \Big\rangle P - C_2H_5.$$

Pseudocumylphenylchlorphosphin und Zinkäthyl, beide zweckmässig durch indifferente Lösungsmittel verdünnt, wirken unter starkem Erwärme n auf einander ein.

$$2\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix} PCl + Zn(C_2H_5)_2 = 2\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix} P - C_2H_5 + ZnCl_2$$

Die Synthese wurde in einem grossen Rundkolben ausgeführt, der sich mittelst eines dreifach durchbohrten Kautschukstopfens verschliessen liess.

Durch die erste Bohrung desselben führte ein rechtswinklig gebogenes, bis auf den Kolbenboden reichendes Gaszuleitungsrohr, das mit einem Kohlensäureapparat in Verbindung stand; durch die zweite ein nur wenig in den Kolben hineinragendes Gasableitungsrohr, verbunden mit einem Rückflusskühler. Die dritte Öffnung wurde durch den Hals eines Scheidetrichters abgeschlossen.

So war es möglich, alle folgenden Operationen im Kohlensäurestrom auszuführen, eine Vorsicht, die beim Arbeiten mit Zinkäthyl stets beobachtet werden muss.

20 g Zinkäthyl wurden in den mit trockener Kohlensäure erfüllten Kolben gebracht, dazu 40 g wasserfreies Benzol. Aus dem Scheidetrichter liess ich kleine Mengen einer Mischung, bestehend aus der berechneten Menge Pseudocumylphenylchlorphosphin und 40 g wasserfreies Benzol zufliessen; die Flüssigkeiten erwärmten sich hierbei lebhaft, so dass häufig ein Abkühlen derselben erforderlich war.

Nach vollendeter Reaktion zeigten sich im Kolben zwei klare Flüssigkeitsschichten. Dieselben bestanden einmal aus Benzol, dann aus dem gebildeten Zinkdoppelsalz.

$$\left.\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\rangle P-C_2H_5 \,.\, ZnCl_2$$

Das Benzol wurde auf dem Wasserbade abdestilliert, der Rückstand mit wasserhaltigem

Äther (0,725) versetzt, dann mit wenig Wasser, und so viel Natronlauge zugefügt, bis das ausgeschiedene Zinkoxyd in Lösung gegangen war.

Die ätherische Lösung wurde im Scheidetrichter von der alkalischen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und mit geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet.

Nachdem der Äther abdestilliert, wird der Rückstand fraktioniert.

Das Pseudocumylphenyläthylphosphin ist eine schwach gelb gefärbte, dicke Flüssigkeit von einem widerlichen Geruch. Die Flüssigkeit siedet unzersezt bei ungefähr 352° C unter Atmosphärendruck, im Vakuum bei 10 mm. bei 225°—230° C.

In konzentrierter Salzsäure ist das Phosphin beim Erwärmen leicht löslich und bildet mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid Doppelverbindungen. Als tertiäres Phosphin addiert dasselbe unter starker Erwärmung Jodmethyl und Jodäthyl.

0,1324 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei.

0,3850 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,68 %	79,31 %
H = 8,23 %	8,55 %.

I. 0,3061 g Substanz gaben beim Glühen mit Kalk im Sauerstoffstrome.

0,1281 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 11,69 % P.

II. 0,2348 g Sustanz gaben, mit Kalk geglüht, 0,1012 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 11,77 % P.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
P = 12,11 %	11,69 %	11,77 %.

Pseudocumylphenyläthylphosphin-Quecksilberchlorid.

$$\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P-C_2H_5.HgCl_2.$$

Zu einer Lösung von Pseudocumyläthylphosphin in Alkohol wurde die berechnete Menge in Alkohol gelöstem Quecksilberchlorid zugegeben.

Es schied sich sofort ein weisses Pulver aus, welches auf ein Filter gebracht und mit Alkohol ausgewaschen wurde. In Eisessig war der Körper löslich und wurde daraus in farblosen Krystallen erhalten.

0,1271 g Substanz gaben nach Carius im Rohr 0,0685 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl = 13,48 %	13,29 %.

Salzsaures Pseudocumylphenyläthylphosphin-Platinchlorid.

$$\left[\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ HCl \end{matrix}\right]_2 Pt.Cl_4.$$

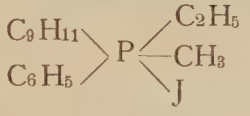
Pseudocumylphenyläthylphosphin wurde in konzentrierter Salzsäure gelöst und festes Platinchlorid zugesetzt.

Nach einiger Zeit schied sich eine rote, zähe Substanz ab, welche beim Umkrystallisieren aus einem Gemisch von absolutem Alkohol und konzentrierter Salzsäure rothgelb gefärbte Krystalle gab.

0,1512 g Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,0317 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 21,11%	20,97%.

Pseudocumylphenyläthylmethylphosphoniumjodid.



Um diesen Körper zu erhalten, lässt man Pseudocumylphenyläthylphosphin und Jodmethyl auf einander einwirken, unter Anwendung eines kleinen Überschusses des letzterem.

Der Kolben befindet sich am Rückflusskühler, es erfolgt sofort lebhafte Reaktion und unter starkem Erwärmen wird Jodmethyl addiert.

Nach einstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das überschüssige Jodmethyl abdestilliert und der Rückstand mit wasserfreiem Äther behandelt; es scheidet sich eine weisse, zähflüssige Masse aus, welche im Wasser und Alkohol löslich, in Äther ganz unlöslich ist.

Es war nicht möglich, den Körper krystallinisch zu erhalten, stets blieb ein dickes, schwach gelb gefärbtes und schwer bewegliches Öl zurück.

0,1727 g Substanz gaben 0,1008 g Jodsilber.

Berechnet:	Gefunden:
J = 31,78%	31,50%.

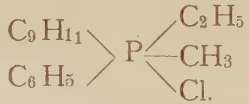
Pseudocumylphenyläthylmethylphosphoniumplatin-Chlorid.

$$\left(\begin{matrix} C_9H_{11} \\ C_6H_5 \end{matrix} \begin{matrix} P \end{matrix} \begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right)_2 PtCl_6$$

Zu der wässerigen Lösung von Pseudocumyläthylmethylphosphoniumjodid wurde frisch bereitetes feuchtes Silberoxyd zugesetzt.

Es bildete sich die entsprechende Hydroxylverbindung und Jodsilber, von welchem abfiltriert wurde.

Durch Ansäuren der Lösung mit Salzsäure erhielt ich hieraus das Chlorid:



Zu dieser Lösung wurde Platinchlorid hinzugefügt, worauf ein hellroter Niederschlag ausfiel; derselbe nahm bei längerem Stehen krystallinische Struktur an.

Der Körper ist löslich in einem Gemisch von Alkohol und konzentrierter Salzsäure und schmilzt bei 186° C.

0,1379 g Substanz gaben beim Schmelzen mit Soda und wenig Salpeter

0,0284 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt = 20,49 %	20,58 %.

II. Stickstoffhaltige Derivate des Tolylphenylchlorphosphins.

Bei der Einwirkung von Piperidin auf Phosphortrichlorid wurde von Michaelis und Luxembourg[1] eine wohlcharakterisierte Verbindung von der Zusammensetzung $P(NC_5H_{10})_3$ erhalten.

Obgleich in diesem Tripiperidin-N-phosphin die kohlenstoffhaltigen Radikale durch Stickstoff mit dem Phosphor verbunden sind, verhält sich dasselbe in vielen Fällen wie ein wahres Phosphin, giebt z. B. mit Jodalkylen, wie jene, Phosphoniumverbindungen.

Das genannte N-Phosphin bildet eine weisse, bei 37^0-38^0 C. schmelzende Krystallmasse, löst sich leicht in Benzol und Alkohol und ist unlöslich in Wasser.

Ein weiteres N-Phosphin ist das schon oben erwähnte von Schlüter[2] untersuchte

Phenyldipiperidin-N-phosphin

$C_6H_5-P(N.C_5H_{10})_2$.

Piperidin und Phenylchlorphosphin wirken heftig auf einander ein unter Abscheidung von salzsaurem Piperidin.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 28, 2205.

[2]) Ber. d. D. chem. Ges. 31, 1041.

Das erhaltene Phenyldipiperidin-N-phosphin bildet weisse Krystalle, die bei 78° C. schmelzen; sie haben schwachen Piperidingeruch, sind in Wasser unlöslich, löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

Eine ähnliche N-Phosphoniumverbindung, das

Tolyltrianilphosphoniumchlorid

$$C_7H_7P.(NHC_6H_5)_3Cl$$

erhielt Kuhlmann[1] durch Einwirkung von p-Tolyl-; tetrachlorphosphin auf Anilin bei höherer Temperatur es resultiren weisse Nadeln, welche bei 245° schmelzen, ferner das analog dargestellte

Trianilidopseudocumylphosphoniumchlorid[2];

$$C_9H_{11}P.(NHC_6H_5)_3Cl.$$

Es bildet kleine weisse, bei 217° C. schmelzende Blättchen, welche in Wasser und Äther unlöslich in Chloroform und Alkohol leicht löslich sind.

Auf Anregung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis habe ich die Darstellung ähnlicher Verbindungen mit einem sekundären Phosphin, dem Tolylphenylchlorphosphin

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P.Cl$$

versucht.

Bei der Einwirkung von Piperidin:o-Toluidin und Diäthylamin auf das genannte sekundäre Phosphin konnten keine krystallisierenden Produkte erhalten werden, es schieden sich stets ölige Verbindungen ab. Bei Anwendung von Anilin und p-Toluidin ge-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 28, 2212.
[2] Ann. 294.

langte ich dagegen zu gut krystallisierenden Körpern, welche im Nachfolgenden näher beschrieben werden.

Tolylphenylanilinphosphin.

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\,NH\,C_6H_5$$

Um diese Verbindung zu erhalten, trägt man die berechnete Menge Anilin (2 Mol.), das mit wasserfreiem Benzol verdünnt ist, in ein Molekül des Chlorphosphins, welches ebenfalls in wenig Benzol gelöst ist, ein.

Es scheiden sich schon zu Beginn der Reaktion grosse Mengen von salzsaurem Anilin aus, von welchem man, nachdem das Reaktionsgemisch 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt ist, abfiltriert.

Beim Verdunsten der Benzollösung scheiden sich kleine weisse Krystalle aus, welche beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in schönen Nadeln erhalten werden.

Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P\,Cl + 2C_6H_5NH_2 = \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P - NH\,C_6H_5 + C_6H_5NH_2HCl.$$

Der Körper schmilzt bei 124° C., ist unlöslich in heissem und kaltem Wasser, löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform.

0,2204 g Substanz gaben beim Verbrennen mit CuO 9,00 ccm. N bei 22° C. und 762 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,81 %	4,64 %.

0,2321 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk

0,0084 g $Mg_2P_2O_7$.

Berechnet:	Gefunden:
P = 10,65 %	10,29 %.

0,1061 g Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd und chromsaurem Blei

0,3041 g CO_2 und 0,0631 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 78,35 %	78,17 %
H = 6,19 %	6,62 %.

Mit Säure erhitzt, spaltet die Verbindung Anilin ab, und ein intensiver Phosphingeruch tritt auf; der restierende Rückstand löste sich zum grössten Teil in kohlensaurem Natron, und daraus wurde durch Fällen mit Säuren und Krystallisation aus Alkohol die bei 116° C. schmelzende von Söchtig dargestellte

Tolylphenylphosphinsäure

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} PO.OH$$

erhalten.

Der Vorgang scheint ähnlich zu verlaufen, wie ihn Michaelis[1] und Gleichmann bei dem Diphenylchlorphosphin beobachteten.

Bei der Einwirkung von Wasser oder verdünnter Natronlauge wird das Chloratom gegen Hydroxyl ersetzt, jedoch zerfällt die entstehende Verbindung

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 15, 801.

$(C_6H_5)_2P.OH$ sofort in Diphenylphosphin und Diphenylphosphinsäure.

$$(C_6H_5)_2PCl + H.OH = (C_6H_5)_2P.OH + HCl$$

$$2(C_6H_5)_2P.OH = (C_6H_5)_2PH + (C_6H_5)_2P.O.OH.$$

In analoger Weise dürfte die Zersetzung des Tolylphenylanilinphosphins nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P-NHC_6H_5 + HOH + HCl =$$

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P-OH + C_6H_5NH_2, HCl.$$

$$2.\ \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} P.OH = \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!PH + \begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!P.O.OH.$$

Tolylphenyl-p-toluidinphosphin.

$$\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} P NH C_6H_4CH_3$$

Die Verbindung wurde analog der vorher beschriebenen Anilinverbindung dargestellt, zeigte dieselben Löslichkeitsverhältnisse und schmolz bei 142° C

0,1265 g Substanz gaben beim Verbrennen
5,00 ccm. N
bei 19° C. und 769 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
$N = 4{,}59\,\%$	$4{,}60\,\%$.

0,2510 g Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0,0088 g $Mg_2P_2O_7$.

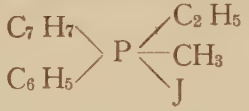
Berechnet:	Gefunden:
$P = 10{,}16\,\%$	$9{,}79\,\%$.

Additionsprodukte mit Jodmethyl oder Benzylchlorid konnten nicht erhalten werden, die Ver-

bindungen krystallisieren vielmehr unverändert aus Jodmethyl bezw. Benzylchlorid wieder aus.

Weiter wurde das dem Pseudocumylphenyläthylmethylphosphoniumjodid analoge

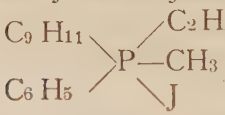
Tolylphenyläthylmethylphosphoniumjodid

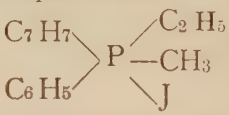


dargestellt.

III. Versuche zur Aktivierung der erhaltenen Phosphoniumverbindungen.

Die oben beschriebenen Verbindungen, das Pseudocumylphenyläthylmethylphosphoniumjodid und das Tolylphenyläthylmethylphosphoniumjodid enthalten je ein asymmetrisches Phosphoratom





Um diese optisch inaktive Verbindungen in ihre aktive Componenten zu spalten, versuchte ich zuerst krystallisierte weinsaure Salze zu erhalten: da dies jedoch nicht gelang, brachte ich die Verbindungen in einer 1% bez. 2%igen Lösung unter Zusatz einer Nährsalzlösung mit Pilzkulturen zusammen.

Die Anordnung der Versuche ist aus nachfolgenden Tabellen ersichtlich.

Keine der acht Lösungen zeigte eine Drehung der Polarisationsebene. Es kann somit angenommen werden, dass sich asymmetrische Phosphorverbindungen nicht durch Pilzkulturen in ihre aktiven Componenten, wie dies Le Bel[1] beim asymmetrischen Stickstoff fand, spalten lassen.

Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, dass die spärliche Entwicklung der Pilzkulturen auf einen giftigen Charakter der Phosphorverbindungen zurückzuführen ist.

[1]) Compt. rend 112.

Tabelle I.

Pseudocumylphenyläthylmethylphosphoniumjodid.
Tolylphenyläthylmethylphosphoniumjodid.
Penicillium glaucum.

Versuche enthalten	Geboten eine	ccm.	Bei Licht oder bei Dunkelheit kultiviert. Temperatur.	Dauer der Pilzkultur. Wochen	Zugegeb. v. einer 1% Glycerinlösung.	Zugegeb. v. einer Nährsalzlösung.	Polarisation.
№ 1. Pseudocumylverbindung.	wässerige 2%ige Lösung	25	Zimmertemperat. bei Licht.	3½	5 ccm.	10 ccm.	± 0
№ 2. Tolylverbindung.	wässerige 2%ige Lösung	25	wie Versuch 1	3½	5 ccm.	10 ccm.	± 0

Da die Pilzkulturen in der Jodverbindung nur spärlich zur Entwicklung kamen, und die Polarisation ein negatives Resultat ergab, so wurden die entsprechenden Chlorverbindungen hergestellt und den Pilzkulturen geboten:

Tabelle II.

Pseudocumylphenyläthylmethylphosphoniumchlorid.
Tolylphenyläthylmethylphosphoniumchlorid.
Penicillium glaucum.

Versuche enthalten	Geboten eine	ccm.	Bei Licht oder bei Dunkelheit kultiviert. Temperatur.	Dauer der Pilzkultur. Wochen.	Zugegeb. v. einer 1% Glycerinlösung.	Zugegeb. v. einer Nährsalzlösung.	Polarisation.
№1. Pseudocumylverbindung	wässerige 2%ige Lösung	25	Zimmertemp. b. Licht.	3½	5 ccm.	10 ccm.	± 0
„ 2. Tolylverb.	wässerige 2%ige Lösung	25	wie Versuch 1	3½	5 ccm.	10 ccm.	± 0
„ 3. Pseudocumylverb.	wässerige 2%ige Lösung	25	wie Versuch 1	4	2 ccm.	5 ccm.	± 0
„ 4. Tolylverb.	wässerige 2%ige Lösung	25	wie Versuch 1	4	2 ccm.	5 ccm.	± 0
„ 5. Pseudocumylverb.	wässerige 1%ige Lösung	25	Zimmertemp. im Dunkeln	5	—	5 ccm.	± 0
„ 6. Tolylverb.	wässerige 1%ige Lösung	25	Zimmertemp. im Dunkeln	5	—	5 ccm.	± 0
„ 7. Pseudocumylverb.	wässerige 1%ige Lösung	30	wie Versuch 1	5½	—	10 ccm.	± 0
„ 8. Tolylverb.	wässerige 1%ige Lösung	30	wie Versuch 1	5½	—	10 ccm.	± 0

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für die freundliche Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die er mir während meiner Arbeit stets in reichem Masse zu teil werden liess, auszusprechen.